

Tripletphosphoreszenz und Elektronenspinresonanzabsorption einiger organischer Moleküle in glasigen Lösungen

Von G. v. FOERSTER *

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforschg. **18 a**, 620—626 [1963]; eingegangen am 1. März 1963)

Die Phosphoreszenz und Elektronenspinresonanz des Triplettzustandes der Leuchtstoffmoleküle Phenanthren, Chrysen, Brasan, Fluoranthren, 2-Methyl-Naphthalin, 2-3-Dimethyl-Naphthalin und 2-6-Dimethyl-Naphthalin, gelöst in Heptan bzw. Isopropylalkohol, wird untersucht. Aus den experimentellen Daten wird der Parameter D für die Nullfeldaufspaltung des Triplettzustandes ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer und -intensität läßt auf eine Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit vom angeregten Singulett in den Triplettzustand mit der Temperatur schließen.

Viele organische Moleküle, die in glasige Medien eingebaut sind und bei tiefer Temperatur mit UV-Licht angeregt werden, besitzen eine langlebige Phosphoreszenzemission. LEWIS u. a.¹ wiesen darauf hin, daß sich diese Phosphoreszenz als Übergang von einem unterhalb des tiefsten angeregten Singulettzustandes liegenden Triplettzustand erklären lasse. Den zu erwartenden Paramagnetismus wiesen die gleichen Autoren² mit einer empfindlichen magnetischen Waage nach. Die Elektronenspinresonanzabsorption (ESR) des Triplettzustandes bei Anregung mit UV-Licht konnten HUTCHISON und MANGUM³ 1958 an Naphthalin, welches in einen Durol-einkristall eingebaut war, finden, desgleichen DE GROOT und VAN DER WAALS^{4,5} an Coronen, Triphenylen, 1-3-5-Triphenylbenzol in glasig erstarrter Lösung von „Alphanol 79“, einem Gemisch primärer Alkohole mit 7 bis 9 C-Atomen. Diese Untersuchungen wurden bei der Temperatur der flüssigen Luft durchgeführt.

Die folgende Abhandlung berichtet über Untersuchungen der Phosphoreszenz und Elektronenspinresonanzabsorption an einer Reihe von Kohlenwasserstoffen oder verwandten Verbindungen.

I. Phosphoreszenz des Triplettzustandes organischer Leuchtstoffe

1. Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenz

Die lange Lebensdauer τ der Triplettphosphoreszenz wird nach dem heute allgemein anerkannten

* Zur Zeit Duke University, Department of Physics, Durham, N.C.

¹ G. N. LEWIS, D. LIPKIN u. T. T. NAGEL, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3005 [1941].

² G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2100 [1944].

Vorschlag von JABLONSKI⁶ (Abb. 1) auf das Interkombinationsverbot zwischen dem Singulett- und Triplettssystem organischer Leuchtstoffe zurückgeführt. In der Regel beobachtet man exponentielles Abklingen der Phosphoreszenzintensität nach Abschalten der Lichtanregung.

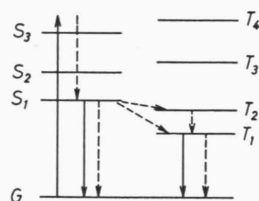


Abb. 1. Termschema und Übergänge des Lumineszenzmoleküls⁶.

Parallel zur Ausstrahlung der Triplettanregungsenergie können strahlungslose Konkurrenzprozesse ablaufen, die die Lebensdauer des Triplettzustandes verkürzen und die Phosphoreszenzquantenausbeute vermindern.

Die beiden Prozesse der Vernichtung des Triplettzustandes durch Lichtemission und strahlungslose Deaktivierung sind durch die charakteristischen Übergangswahrscheinlichkeiten A_1 und A_2 bestimmt. Für die Besetzungsdichte $N(t)$ des Triplettzustandes ergibt sich eine Bilanzgleichung

$$dN(t)/dt = -(A_1 + A_2)N + K.$$

K ist die Zahl der pro sec erfolgenden Triplettanregungen auf dem Wege über den angeregten

³ C. A. HUTCHISON u. B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. **29**, 952 [1958].

⁴ J. H. VAN DER WAALS u. M. S. DE GROOT, Mol. Phys. **2**, 333 [1959].

⁵ M. S. DE GROOT u. J. H. VAN DER WAALS, Mol. Phys. **3**, 190 [1960].

⁶ A. JABLONSKI, Z. Phys. **94**, 38 [1935].



Singulettzustand. Die Gleichgewichtskonzentration wird dann

$$N_0 = K / (A_1 + A_2) = K \cdot \tau,$$

wobei $\tau = 1 / (A_1 + A_2)$ die Abklingdauer ist. Bei schwacher Anregung (K hat bei einer gewählten Temperatur einen festen Wert) ist die Zahl der Triplettzustände der Lebensdauer der Phosphoreszenz proportional. Die Intensität $I_\varphi(t)$ des ausgestrahlten Phosphoreszenzlichtes ist proportional $N(t) A_1$:

$$\begin{aligned} I_\varphi(t) &= F N(t) A_1 \\ &= F A_1 \frac{K}{A_1 + A_2} \exp \{ - (A_1 + A_2) t \} \end{aligned}$$

(F ein Proportionalitätsfaktor). Aus einer Messung der Phosphoreszenzintensität I_φ und der Lebensdauer τ lassen sich bei Kenntnis der Größen K und F die Größen A_1 und A_2 gesondert berechnen.

Die Gleichgewichtsintensität $I_\varphi(0)$ sollte bei Variation der Temperatur T der Relation

$$I_{0\varphi}(T) / \tau(T) = K F A_1$$

folgen. $I_{0\varphi}(T) / \tau(T)$ liefert also eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit von K .

Bei allen gemessenen Systemen fällt bei Erwärmung der Probe die Phosphoreszenzintensität schneller als die Phosphoreszenzlebensdauer ab, d. h. K ändert sich mit der Temperatur. Am Beispiel Fluoranthren in Isopropylalkohol ist dies besonders schön zu sehen (Abb. 2). Im gemessenen Temperaturbereich verringert sich bei Temperaturerhöhung die

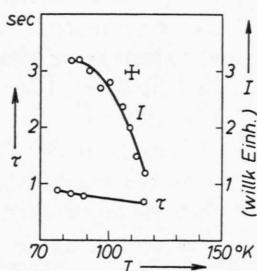


Abb. 2. Phosphoreszenzabklingdauer und -intensität von Fluoranthren in Isopropylalkohol.

Lebensdauer der Phosphoreszenz auf ca. 90% des Wertes bei 77 °K, die Intensität jedoch auf ca. 30% des Ausgangswertes. Bei den anderen Systemen liegt ähnliches Verhalten vor. Wir können diese bemerkenswerte Tatsache nur so deuten, daß nicht nur die Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Übergänge vom Triplettzustand in den Grundzustand temperaturabhängig ist, sondern auch die K proportionale

Übergangswahrscheinlichkeit vom angeregten Singulettzustand in den Triplettzustand. Und zwar nimmt die letztere beim Fluoranthren mit steigender Temperatur ab. Andere Erklärungen für die starke Verringerung der Lichtintensität bei ansteigender Temperatur, z. B. Reabsorption des emittierten Phosphoreszenzlichtes oder Lösungsmittelabsorption, scheiden aus. Auch die Desaktivierung durch thermische Aktivierung von T_1 nach S_1 ist bei diesen tiefen Temperaturen unwahrscheinlich.

2. Einfluß des Lösungsmittels auf die Phosphoreszenzlebensdauer

Das Lösungsmittel soll für das anregende UV-Licht und für das emittierte Phosphoreszenzlicht durchlässig sein.

In älteren Arbeiten wurde als Lösungsmittel häufig EPA benutzt⁷, ein Gemisch aus 5 Volumenteilen Äther, 5 Volumenteilen Isopentan und 2 Volumenteilen Alkohol. Dieses Gemisch ist bei 77 °K zu einer glasig durchsichtigen Substanz erstarrt. Später wurden auch Durol³, Glycerin⁴ und Alphanol 79⁵ benutzt.

Übersichtsmessungen der Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer von Leuchtstoffen in diesen Lösungsmitteln zeigten eine beträchtliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Wir beschränkten daher unsere Untersuchungen auf die reinen Lösungsmittel Heptan und Isopropylalkohol, von denen das letztere bei 77 °K eine glasig durchsichtige Substanz ergibt. Die Phosphoreszenzlebensdauern einiger grün bzw. gelb leuchtender Systeme mit Heptan als Lösungsmittel sind in Abb. 3 dargestellt. In diesen Fällen erfolgt das Abklingen der Phosphoreszenz streng exponentiell. Bei Annäherung der Temperatur an den Schmelzpunkt des Heptans wird die Phosphoreszenzintensität so schwach, daß sie unbeobachtbar wird. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wird ein Sättigungswert der Phosphoreszenzlebensdauer erreicht, so daß eine weitere Temperaturerniedrigung keine Vergrößerung der Lebensdauer erwarten läßt. Die Mechanismen, welche die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer und -intensität bewirken, unterliegen bei tiefen Temperaturen anscheinend keiner Änderung mehr. Sie sind jedoch für die Lösungsmittel Heptan und Isopropylalkohol deutlich verschieden.

⁷ E. H. GILMORE, G. E. GIBSON u. D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. **20**, 829 [1952].

Die der Abb. 3 entsprechenden Kurven sind in Abb. 4 für Isopropylalkohol als Lösungsmittel aufgetragen. Hier wird bei 77 °K noch keine konstante Lebensdauer erreicht, daher sollte eine weitere Abkühlung die Phosphoreszenzlebensdauer noch vergrößern. Die Werte der Lebensdauer bei 77 °K für beide Lösungsmittel sind in Tab. 1 zusammengestellt.

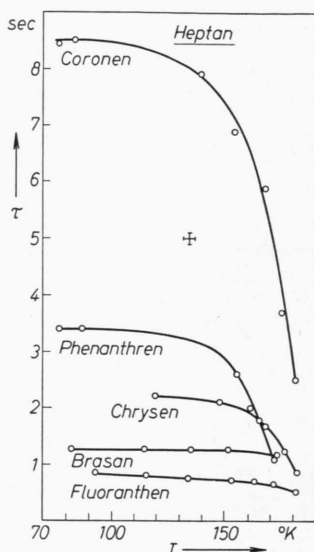


Abb. 3

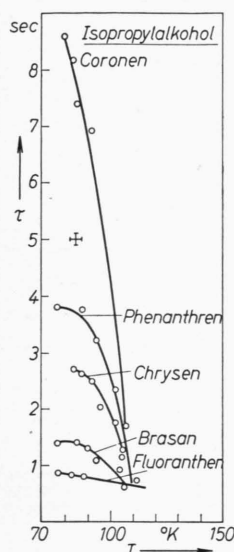


Abb. 4

Abb. 3. Phosphoreszenzabklingdauer in Heptan in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abb. 4. Phosphoreszenzabklingdauer in Isopropylalkohol in Abhängigkeit von der Temperatur.

	Heptan (sec)	Isopropyl- alkohol (sec)	Farbe d. Ph.
Coronen	8,45	8,60	gelb
Phenanthren	3,40	3,75	gelb
Chrysen	2,20	2,65	grün
Brasan	1,25	1,40	gelb
Fluoranthren	0,84	0,87	gelb
Naphthalin	2,20	2,20	grün
2-Methyl-Naphthalin	1,30	1,80	grün
2-3-Dimethyl-Naphthalin	1,65	?	grün
2-6-Dimethyl-Naphthalin	2,00	2,80	grün
Diphenylenoxyd	4,65	5,40	blau
Diphenyl	2,00	3,80	blau
Fluoren	5,10	5,70	blau

Tab. 1. Abklingdauern der Phosphoreszenz einiger organischer Leuchtstoffe in Heptan bzw. Isopropylalkohol als Lösungsmittel bei 77 °K.

In Heptan verschwindet die Phosphoreszenz für alle untersuchten Fluoreszenzstoffe bei Annäherung der Temperatur an den Schmelzpunkt des Lösungsmittels (182 °K), in Isopropylalkohol aber bereits bei ca. 110 °K. Für dieses auffallende Verhalten kann vorerst keine Deutung gegeben werden. Es könnte eine Phasenumwandlung des Isopropylalkohols bei 110 °K, welche die Phosphoreszenz beeinflusst, als Ursache anzusprechen sein; es ist aber kein Umwandlungspunkt an dieser Stelle bekannt. Vorläufige Untersuchungen an Gemischen beider Lösungsmittel sprechen gegen diese Auffassung; Untersuchungen der Phosphoreszenzintensität und -abklingdauer bei genau definierter Proben temperatur könnten hier Klarheit schaffen. Vermutlich beruht die Phosphoreszenzlösung bei 110 °K auf einer Wechselwirkung zwischen den Lumineszenzmolekülen und den Isopropylalkoholmolekülen, bei der die OH-Gruppe des Alkohols wesentlich beteiligt ist.

3. Einfluß einer Substitution im Leuchtstoff auf die Phosphoreszenzlebensdauer

Lebensdauer und Quantenausbeute der Phosphoreszenz von Molekülen, die sich nur durch Substitution einzelner Gruppen am konjugierten Doppelbindungssystem unterscheiden, sind nach Feststellungen verschiedener Autoren konstitutionsbedingt. Besonders stark wirken sich Gruppen aus, die Atome hoher Ordnungszahl enthalten; eine Vergrößerung der Spin-Bahn-Wechselwirkung verkürzt die Phosphoreszenzlebensdauer⁸. Vergrößerung der Massenzahl, z. B. durch Deuterierung^{7, 9, 10, 11} verlängert bemerkenswert die Lebensdauer der Phosphoreszenz, die Zahl strahlungsloser Übergänge in den Grundzustand wird verkleinert.

Die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenz einiger Methyl derivative des Naphthalins (2-Methyl-Naphthalin, 2-3-Dimethyl-Naphthalin, 2-6-Dimethyl-Naphthalin) zeigt 5 a und 6 b. Die Lebensdauern bei 77 °K sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Substitution einzelner Protonen durch eine Methylgruppe wirkt sich demnach nicht sehr auf die Phosphoreszenzlebensdauer aus.

Das Abklingen der Phosphoreszenz von 2,6-Dimethyl-Naphthalin ist nicht ganz exponentiell; das beruht auf einer schwach phosphoreszierenden Ver-

⁸ D. S. McCURE, J. Chem. Phys. **17**, 905 [1949].

⁹ C. A. HUTCHISON u. B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. **34**, 908 [1961].

¹⁰ M. S. DE GROOT u. J. H. VAN DER WAALS, Mol. Phys. **4**, 189 [1961].

¹¹ M. R. WRIGHT, R. P. FROSCH u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **23**, 399 [1955].

unreinigung. Abb. 6 a, Abb. 6 b und Tab. 1 zeigen die Phosphoreszenzlebensdauer einiger blau leuchtender Systeme, an denen im Gegensatz zu den übrigen grün oder gelb phosphoreszierenden keine ESR nachgewiesen werden konnte.

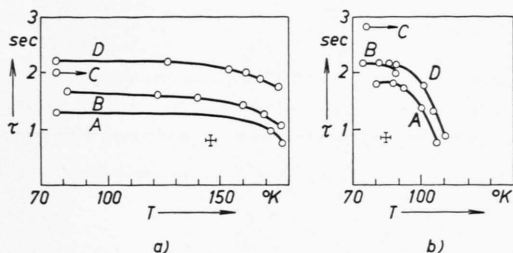


Abb. 5. Phosphoreszenzabklingdauer einiger Naphthalinderivate a) in Heptan, b) in Isopropylalkohol.

A) 2-Methyl-Naphthalin, B) 2-3-Dimethyl-Naphthalin, C) 2-6-Dimethyl-Naphthalin, D) Naphthalin.

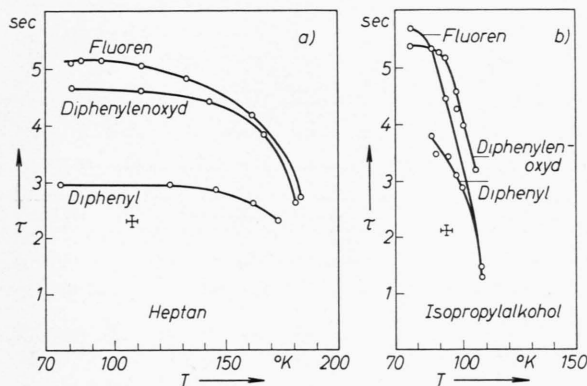


Abb. 6. Phosphoreszenzabklingdauer von Fluoren, Diphenylenoxyd und Diphenyl a) in Heptan, b) in Isopropylalkohol.

II. Magnetische Eigenschaften des Triplettzustandes

HUTCHISON und MANGUM³ gelang es zuerst, ESR an einem phosphoreszierenden System bei UV-Anregung nachzuweisen. Sie führten ihre Versuche an Naphthalin eingebaut in einen Duroleinkristall aus. Die beobachtete Feinstruktur und Anisotropie des ESR-Signals wurde von den Autoren auf der Grundlage des folgenden Ansatzes für den HAMILTON-Operator des Triplettspins im äußeren Magnetfeld

unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander beschrieben:

$$H = g \mu_B H S + D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2).$$

Dabei bezeichnen die Indizes x, y, z die Komponenten des Triplettspins in Richtung der drei Molekülachsen. Die Größen g, μ_B, H, S haben die übliche Bedeutung. In der Arbeit³ werden die aus den experimentellen Daten errechneten Konstanten g, D, E angegeben.

Wegen der Anisotropie der ESR-Linien $\Delta m = 1$ sind sie nur an Einkristallen beobachtbar. In Nicht-einkristallen führt die Anisotropie zu einer starken Verbreiterung der Absorption, so daß sie unter die Nachweisgrenze der Geräte fällt. Daher schlugen frühere Messungen der Triplett-ESR^{12, 13} fehl.

Die am einkristallinen Naphthalin in Durol beobachteten Feinstrukturlinien zeigen eine zusätzliche Hyperfeinstruktur, die für manche Orientierungen des Kristalls relativ zum äußeren Magnetfeld sichtbar wird^{9, 14}. Die Auffindung dieser HFS konnte als endgültiger Beweis für die Triplett-natur des Phosphoreszenzzustandes gewertet werden; sie rührt von der anisotropen magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elektronenspins innerhalb des Moleküls mit den Kernmomenten der Protonen des Naphthalins her.

1. ESR des Triplettzustandes einiger organischer Leuchtstoffe bei 77 °K

Der Nullfeldaufspaltungsparameter D ist zu groß, um die Übergänge $\Delta m = \pm 1$ in glasigen Lösungen beobachten zu können. Da D jedoch mit der Quantenenergie δ des Mikrowellenfeldes vergleichbar ist, sind Übergänge $\Delta m = \pm 2$ möglich. Der Nachweis einer solchen ESR-Absorption gelang DE GROOT und VAN DER WAALS⁴ an Naphthalin in Durol und Glycerin und später auch an Naphthalin, Coronen, Triphenylen und 1-3-5-Triphenylbenzol in Alpha-nol 79⁵. Sie arbeiteten eine Theorie aus, die es gestattet, aus der Lage des Spektrums $\Delta m = \pm 2$ den Aufspaltungsparameter D zu entnehmen. Für Naphthalin stimmt der so berechnete Wert gut mit dem von Hutchison an Einkristallen für Übergänge $\Delta m = \pm 1$ gemessenen überein¹⁵.

¹² J. A. WEIL, Dissertation, Chicago 1955.

¹³ W. STIELER, Z. angew. Phys. **10**, 89 [1958].

¹⁴ A. SCHMILLEN u. G. V. FOERSTER, Z. Naturforsch. **16a**, 320 [1961].

¹⁵ C. A. HUTCHISON u. B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. **32**, 1261 [1960].

Die Autoren⁵ bestimmten die dem HAMILTON-Operator zugeordneten Eigenwerte. Die drei Eigenwerte ε_1 , ε_2 , ε_3 , die drei möglichen stationären Energiezustände des Triplettspins im äußeren Magnetfeld H , hängen noch von der räumlichen Orientierung des Magnetfeldes relativ zum Molekülkoordinatensystem ab. Besonders interessiert der energetische Abstand $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$, der bei starken Magnetfeldern Übergängen $\Delta m = \pm 2$ entspricht. Wenn $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$ mit der Quantenenergie δ des Mikrowellenfeldes übereinstimmt, kann Resonanzabsorption stattfinden. Diese Bedingung wird bei bestimmten Magnetfeldern und gewissen Orientierungen derselben relativ zur z -Achse des Koordinatensystems erfüllt.

In einer glasigen Substanz sind alle Orientierungen des Lumineszenzmoleküls relativ zum Magnetfeld vorhanden, die beobachtete Resonanz ist eine Überlagerung der vielen ESR-Linien der jeweiligen Orientierungen. ESR wird nur bei derjenigen Magnetfeldstärke H_{\min} beobachtbar sein, an der sich die Linien häufen. Aus der Lage der beobachteten ESR läßt sich D berechnen⁵:

$$\frac{g \mu_B H_{\min}}{\delta} = \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{3} \left(\frac{D}{\delta} \right)^2}, \quad \frac{D}{\delta} \leq 0,75.$$

H_{\min} ist die Feldstärke, für welche die Ableitung der ESR ihr Maximum besitzt. Wenn die Magnetfeldstärke mit einem Protonenresonanzgenerator¹⁶ gemessen wird, lautet die vorstehende Gleichung unter

Benutzung des gyromagnetischen Verhältnisses von Protonen und Elektron

$$D = \delta \sqrt{3 \left(0,250 - \left(\frac{\gamma_P}{\gamma_R} \frac{\gamma_{el}}{\gamma_{prot}} \right)^2 \right)}$$

$$\frac{\gamma_P}{2\pi} = 4,257 \frac{\text{kHz}}{\text{Oe}}; \quad \frac{\gamma_{el}}{2\pi} = 2,804 \frac{\text{MHz}}{\text{Oe}}.$$

Nach dem gleichen Verfahren wurden von uns die ESR-Spektren von Coronen, Phenanthren, Chrysen, Brasan, Fluoranthren, Naphthalin, 2-Methyl-Naphthalin, 2-3-Dimethyl-Naphthalin, 2-6-Dimethyl-Naphthalin analysiert. Die gemessenen Spektren sind in Abb. 7 zusammengestellt. Es ergab sich bei allen Substanzen eine Linienbreite von ca. 15 Oe. Eine Ausnahme macht Coronen, dessen ESR schon von DE GROOT⁵ beschrieben wurde.

Am System Phenanthren in Isopropylalkohol konnten wir den zeitlichen Abfall der ESR nach Abschalten der UV-Anregung beobachten. Die Abklingdauer entspricht derjenigen der Phosphoreszenz.

Die Lage der Linien wird durch die Größe der Aufspaltungsparameter des HAMILTON-Operators bestimmt, die von der Struktur des Leuchtstoffmoleküls abhängen. In der Tat ließ sich kein Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der ESR beobachten.

Die aus den Spektren berechneten D -Werte sind in Abb. 7 mit aufgeführt. Für Coronen⁵ und Naphthalin^{5, 15} liegen schon Ergebnisse anderer Autoren vor. Innerhalb der Fehlergrenzen (wenn die An-

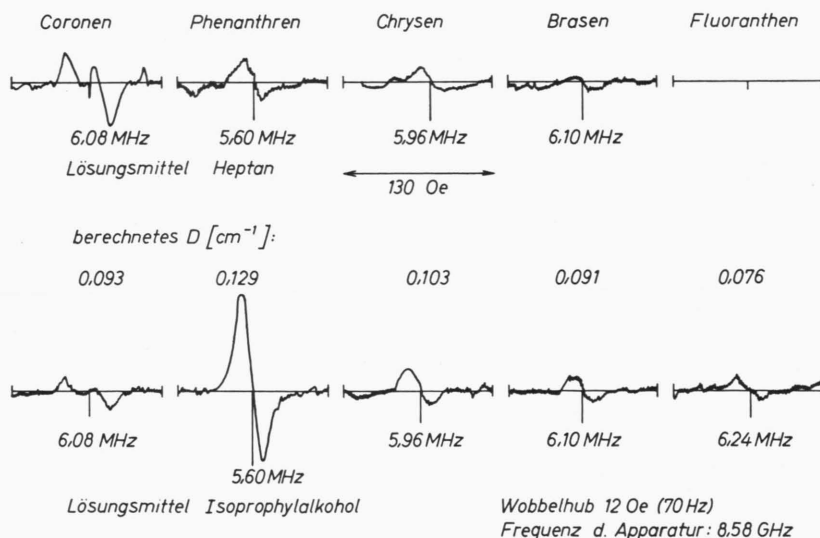


Abb. 7. ESR-Spektren von Coronen, Phenanthren, Chrysen, Brasan, Fluoranthren in Heptan bzw. Isopropylalkohol bei 77 °K. Mikrowellenfrequenz 8,58 GHz, Wobbelhub 12 Oe (70 Hz).

¹⁶ D. J. MORANTZ, B. G. WHITE u. A. J. C. WRIGHT, Phys. Rev. Letters **8**, 23 [1962].

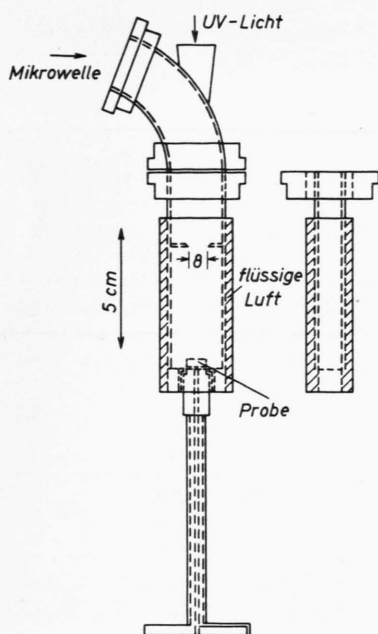


Abb. 8. Resonator.

nahme $E \ll D$ berechtigt ist, beträgt der Fehler von D etwa 3%) stimmen unsere Meßergebnisse mit denen der vorgenannten Autoren überein.

Die Systeme, an denen von uns ESR nachgewiesen werden konnte, phosphoreszieren grün oder gelb. Dagegen gelang an den blau phosphoreszierenden Systemen Diphenylenoxyd, Diphenyl, Fluoren in Heptan bzw. Isopropylalkohol ein solcher Nachweis nicht. Alle blau leuchtenden Systeme besitzen eine Phosphoreszenz langer Lebensdauer, so daß eine genügende Tripletkonzentration angenommen werden darf. Der Grund für die Unmeßbarkeit der ESR liegt wahrscheinlich in einem zu hohen Wert für D . Bei zu großem D besitzt die Kurve für die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel keine Häufungsstelle mehr. Die andere Möglichkeit, daß der Übergang $\Delta m = \pm 2$ wegen zu kleiner D -Werte fehlt, scheidet aus, weil man dann eine Absorption $\Delta m = 1$ finden sollte, was nicht beobachtet werden konnte.

Den vorstehenden Messungen kommt eine besondere Bedeutung zu im Hinblick auf die Möglichkeit, organische Lumineszenzstoffe als aktive Substanz in optischen Lasern zu verwenden. Die Messungen von MORANTZ, WHITE und WRIGHT¹⁶ zeigen, daß solche Hoffnungen nicht unbegründet sind. Von einer ameri-

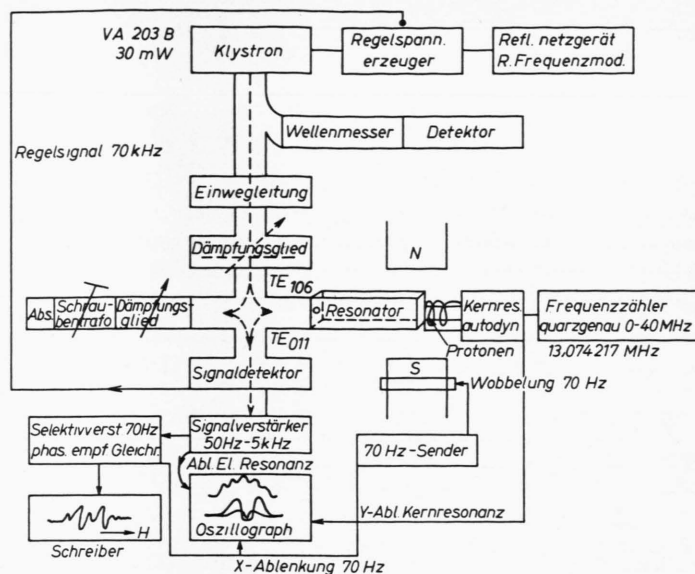


Abb. 9. Blockschaubild der ESR-Apparatur.

kanischen Gruppe^{17, 18} wurde ferner bereits 1961 vorgeschlagen, die ZEEMAN-Niveaus des tiefsten Triplettzustandes organischer Phosphore als Arbeitsterme für Maserverstärker zu benutzen. Die organischen Maserstoffe hätten den Vorteil, daß die Besetzungsdichte und damit die Maserverstärkung leicht durch Variation der UV-Beleuchtung verändert werden könnte. Die Nullfeldaufspaltung des Triplettzustandes rührt von der Wechselwirkung der beiden Triplettelektronen her und hat die Größenordnung, die für Masersubstanzen erwünscht wäre.

III. Apparatur

Die von uns untersuchten Leuchtstoffe befinden sich zum Nachweis der ESR in einem Mikrowellenresonator (Abb. 8), der Kühlung mit flüssiger Luft, UV-Einstrahlung und eine Drehung der Probe von außen gestattet. Er wird in der Wellenform H_{102} angeregt und besitzt eine Güte $Q = 5000$. Die Lichtanregung geschieht durch eine Quecksilberhochdrucklampe HBO 100/2 (Osram). Filter trennen das sichtbare Licht und die Wärmestrahlung ab, da beide nicht zur Anregung beitragen.

Der Resonator ist durch Hohlleiter mit einer Mikrowellenreflexionsbrücke verbunden (Abb. 9). Die Mikrowellenleiter gestatten es, den Resonator wahlweise so in den Polspalt des Magneten einzuführen, daß die Richtung des magnetischen Hochfrequenzfeldes entweder

¹⁷ E. G. BROOK, H. C. NEDDERMANN, D. STIRPE, F. UNTERLEITNER, P. CSAVINSKY u. F. HORMATS, J. Chem. Phys. **35**, 759 [1961].

¹⁸ Mitteilung an die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Physikal. Institut der Universität Gießen, 1961).

parallel oder senkrecht zur Richtung des magnetischen Gleichfeldes verläuft. Während der Registrierung der Spektren ist noch ein Feinabgleich der Brücke möglich, um den optimalen Richtstrom in der Signaldiode einregeln zu können¹⁹.

Eine Magnetfeldmodulation mit 70 Hz ruft das ERS-Signal periodisch hervor und macht es, nach Gleichrichtung in der Mikrowellendiode, einer Wechselspannungsverstärkung zugänglich. Nach genügender Verstärkung wird das Signal phasenempfindlich gleichgerichtet und einem Schreiber zugeführt, der die 1. Ableitung der ESR-Linie aufzeichnet.

Die Aufnahme eines Meßspektrums erfordert eine minimale Zahl N_{\min} von Spins, deren Absorption noch 1 : 1 über dem Rauschen registriert wird. Für die Eichsubstanz DPPH (Diphenyl-pikryl-hydrazyl) beträgt sie bei 70 Hz-Modulation, einer Proben temperatur von 293 °K und einer Registrierbandbreite von 0,1 Hz:

$$N_{\min} = C \Delta H,$$

$$C = 10^{13} [\text{Spins DPPH/Oe}], \Delta H \text{ Linienbreite in Oe.}$$

Die Empfindlichkeit der Apparatur war genügend groß, um noch bei Zimmertemperatur die ESR des Systems Naphthalin in Duroleinkristall nachzuweisen.

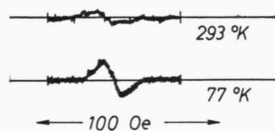


Abb. 10. ESR von Naphthalin im Duroleinkristall bei 77 °K und 293 °K.

Abb. 10 zeigt die bei 77 °K bzw. bei 293 °K erhaltenen Meßspektren. Zwischen beiden Spektren ist kein Unterschied der Linienlage oder Linienbreite zu erkennen, lediglich die Intensität der ESR bei Zimmertemperatur ist kleiner. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmt die Intensität der ESR bei 293 °K mit der theoretisch erwarteten überein, sofern man die Verringerung der Zahl der Triplets durch die von 2,2 sec auf 1 sec verkleinerte Lebensdauer berücksichtigt. Auch die bei Zimmertemperatur etwas schlechtere Güte des Resonators, die veränderte Besetzungszahl der ZEEMAN-Niveaus, die Ersetzung der Diode 1N23B durch die empfindlichere Diode 1N23E für die Messung bei Zimmertemperatur, beeinflussen die Anzeigeempfindlichkeit der Apparatur²⁰ und müssen berücksichtigt werden, um die Intensität beider Spektren vergleichen zu können.

Für die Anregung und dauernde Förderung dieser Arbeit danke ich meinen verehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. W. HANLE und Dr. A. SCHMILLEN. Herr Dipl.-Phys. T. KESTER und Herr cand. phys. J. KOHLMANNSPERGER halfen mit bei den Messungen und der Herstellung reiner Ausgangssubstanzen, Herr cand. phys. H. HARTMANN stellte freundlicherweise naphthalindotierte Duroleinkristalle her. Auch Herrn Prof. Dr. DE GROOT sei für die Empfehlung des Lösungsmittels Isopropylalkohol herzlich gedankt.

Ebenfalls danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Eisenwerken Röchling-Buderus, Wetzlar, für Sachbeihilfen.

¹⁹ G. v. FOERSTER, Diplomarbeit, Gießen 1959.

²⁰ G. v. FOERSTER, Z. Naturforschg. **15 a**, 1079 [1960].